Ueber

Dichlornaphtalin und Chlornaphtol

aus

β-Naphtolsulfonsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

MAX DEHNE

AUS DRESDEN.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0058

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf β-Naphtol bei 100° C. hat L. Schäffer[1]) eine β-Naphtolsulfonsäure dargestellt, von welcher nicht bekannt ist, für welches Wasserstoffatom des Naphtols die Sulfongruppe substituirend eingetreten ist. In Anbetracht der durch eine ganze Reihe von Reaktionen deutlich zu erkennenden wesentlichen Verschiedenheit dieser Sulfonsäure von der auf gleiche Weise und ebenfalls zuerst von L. Schäffer aus dem α-Naphtol dargestellten α-Naphtolsulfonsäure, in welcher nach den Untersuchungen von Claus u. Oehler[2]) die Hydroxyl- und die Sulfongruppe an **einem** Benzolkern und zwar in der Parastellung sich befinden, musste es von Interesse sein über die Stellung der Sulfongruppe in der β-Naphtolsulfonsäure Aufklärung zu erhalten. Zur Erlangung dieser Aufklärung beizutragen, das war die Aufgabe, die ich mir bei Beginnn meiner Arbeit stellte.

Nun haben Claus und Zimmermann[3]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-naphtolsulfon-

---

[1]) Annal. d. Ch. u. Ph. 152, 296.
[2]) Berl. Berichte XV, 312.
[3]) Berl. Berichte XIV, 1477.

saures Kalium unter andern zwei Körper, nämlich ein Dichlornaphtalin und ein Chlornaphtol dargestellt, die für den gedachten Zweck dieser Arbeit besonders geeignet erscheinen mussten, wesshalb ich bei den nachfolgend angegebenen Untersuchungen, die auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. A. Claus unternommen wurden, von diesen beiden Körpern ausging.

Darstellung von Dichlornaphtalin und Chlornaphtol.

Ganz den Angaben von Claus und Zimmermann[1]) folgend stellte ich zunächst durch fünfstündiges Behandeln von β-Naphtol mit $1^1/_2$ Theilen concentrirter Schwefelsäure auf kochendem Wasserbade die rohe Naphtolsulfonsäure dar, welche in viel heissem Wasser gelöst und darauf mit kohlensaurem Blei in das Bleisalz übergeführt wurde. Dasselbe schied sich nach der zur Abtrennung des zugleich gebildeten unlöslichen Bleisulfats vorgenommenen Filtration der heissen Flüssigkeit allmählig aus dem erkaltenden Filtrate in kleinen Blättchen aus und konnte aus der Mutterlauge bei weiterer Eindunstung noch in reichlichen Mengen erhalten werden[2]). Das Eindampfen der Mutterlauge darf jedoch nicht zu weit getrieben werden, da die neben der Monosulfonsäure stets sich bildende Naphtoldisulfonsäure, welche übrigens bei Verwendung von nur $1^1/_2$, anstatt wie Schäffer angibt, zwei Theilen Schwefelsäure auf 1 Theil Naphtol in weit geringerer Menge

---

[1]) Berl. Berichte XIV, 1477.

[2]) Das so gewonnene Bleisalz zeigte sich vollkommen frei von jener isomeren β-Naphtolsulfonsäure, welche hauptsächlich bei mittleren Temperaturen (50—60° C.) entsteht (Henry E. Armstrong: Berl. Berichte XV, 207 und Patent der Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer & Cie. in Elberfeld: Berl. Berichte XV, 1351) und welche sich von der Schäffer'schen Säure durch die Leichtlöslichkeit ihres Natriumsalzes in Alkohol und durch die Fähigkeit Nitroprodukte zu bilden, deren Kaliumsalze schöne gelbe Farbstoffe (Croceingelb) darstellen, unterscheidet.

entsteht, in Form ihres leichter löslichen Bleisalzes in den letzten Resten der Mutterlauge enthalten ist.

Wurde dies beobachtet, so konnte das so erhaltene naphtolsulfonsaure Blei, ohne einer weiteren Umkrystallisation zu bedürfen, sogleich in das Kaliumsalz umgewandelt werden, das sich für die Reaktion mit Phosphorpentachlorid als sehr geeignet erwiesen hat. Diese Umsetzung kann durch Kaliumcarbonat direkt bewirkt werden, es kann aber auch aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zunächst die freie Säure und aus dieser das Kaliumsalz dargestellt werden. Während das erstere Verfahren schneller zum Ziele führt, ist jedenfalls das letztere dann vorzuziehen, wenn es sich darum handelt, das Salz vollständig rein und schön krystallisirt zu erhalten. Es wird dann das Bleisalz in Wasser aufgenommen — vollständige Lösung ist nicht erforderlich, — in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach völliger Ausfällung des Bleis filtrirt. Zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wird das Filtrat einige Zeit erhitzt und darauf mit kohlensaurem Kalium neutralisirt. Aus dieser Lösung erhielt ich das naphtolsulfonsaure Kalium in gut ausgebildeten, zuweilen von einem röthlichen Farbstoffe begleiteten Blättchen, die durch Waschen mit wenig Wasser auf der Saugpumpe vollkommen farblos erhalten werden konnten. Besonders schöne und stark glänzende Krystalle wurden erzielt, wenn die wässrige Lösung der freien β-Naphtolsulfonsäure, die übrigens eine röthlichgelbe Farbe zeigte, welche beim Behandeln mit kohlensaurem Alkali so lange erhalten blieb, bis dasselbe überschüssig in Lösung war, wo sie dann plötzlich in grün umschlug, nicht bis zur vollen Neutralisation, sondern nur bis zum Verbleiben einer schwach sauern Reaktion mit Kaliumcarbonat versetzt wurde. Von dem so erhaltenen Kaliumsalz wurde eine Kaliumbestimmung (als K_2SO_4) ausgeführt, die das folgende Resultat hatte:

Angewendet: 0,2364 $C_{10}H_6OHSO_3K$.
Gefunden: 0,0784 $K_2SO_4 = 0{,}0351$ K = 14,89%.
Berechnet: 14,91% K.

Zur weiteren Verarbeitung des β-naphtolsulfonsauren Kaliums wurde dasselbe bei 140—150° C. getrocknet, sodann mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid innig zusammengerieben, das Ganze in einen Kolben mit Ansatzrohr verbracht und auf 165° C. im Oelbade erhitzt. Claus und Zimmermann haben gefunden, dass es sich empfiehlt, je nachdem es sich vorzugsweise um die Darstellung von Dichlornaphtalin oder um die von Chlornaphtol handelt, diese Temperatur während fünf, bezw. zwei Stunden einzuhalten. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten unter äusserlicher Abkühlung mit Wasser behandelt, um die anorganischen Zersetzungsprodukte zu zerstören und zu lösen. Von dem organischen Chlorprodukt geht hierbei nichts in Lösung. Dasselbe stellt nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser eine weiche, bröcklige Masse dar, welche sich leicht in Aether löst. Zur möglichst vollständigen Entfernung aller anorganischen Verbindungen wurde diese ätherische Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, wobei sie sich sehr vollkommen von der wässrigen Schicht wieder absetzt. Durch Krystallisation konnte aus ihr Dichlornaphtalin gewonnen werden, doch hat es sich als zweckmässiger ergeben, die Abscheidung dieses Körpers später vorzunehmen, wo sie viel vollkommener gelingt. Von den sonst noch gebildeten Körpern konnte keiner aus der ätherischen Lösung in passender Form abgeschieden werden, wesshalb es nothwendig wurde, dieselben so zu modificiren, dass Körper entstanden, die in Folge ihrer Eigenschaften eine Trennung ermöglichten, zugleich aber auch einen Rückschluss auf die ursprünglich entstandenen Verbindungen noch zuliessen. Diese Umwandlung erreichten Claus und

Zimmermann sehr vollkommen durch Kochen des gereinigten Reaktionsprodukts mit Wasser. Zum besseren Verständniss des Ganzen sei es mir gestattet, die Ueberlegung kurz wiederzugeben, welche diesem Verfahren zu Grunde lag. Nach den allgemeinen Regeln über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf organische Sauerstoffverbindung liessen sich Körper erwarten, die sich von der β-Naphtolsulfonsäure durch Ersetzung der sauren oder der Naphtolhydroxylgruppe oder auch der ganzen Sulfongruppe durch Chlor ableiten lassen und durch Combination dieser drei Möglichkeiten sich ergeben. Ferner konnten Anhydride der Naphtolsulfonsäure, nämlich ein inneres und verschiedene andere durch Zusammentritte mehrerer Moleküle der Säure unter Wasseraustritt entstanden gedachte, sich bilden, endlich aber liess sich wegen des besonderen, schon von L. Schäffer beobachteten Verhaltens des β-Naphtols, welches in der Neigung zur Bildung von Phosphorsäureäthern beim Behandeln mit Fünffach-Chlorphosphor besteht, das Entstehen von mehr oder minder complicirten Phosphorsäureäthern voraussehen. Von den abgeleiteten chlorirten Körpern konnten beim Kochen mit Wasser nur diejenigen eine Umsetzung erleiden, welche das Chlor an Stelle der sauern Hydroxylgruppe enthielten, während diejenigen, bei denen dasselbe direct an den Naphtalinkern angelagert war, jedenfalls unverändert bleiben mussten: Auf diese Weise wurde also in einem Theil der Körper die sauere Hydroxylgruppe und damit die Sulfongruppe zurückgebildet. Zugleich hiermit erlangten die umgesetzten Verbindungen dadurch die für die Sulfongruppe charakteristische Löslichkeit in Wasser wieder, so dass ihre Abtrennung von den unverändert gebliebenen Körpern, die sich nicht in Wasser lösen konnten, auf diesem Wege voraussichtlich gelingen musste.

Erfuhren beim Kochen mit Wasser auch die anhydrischen Naphtolsulfonsäuren und die Phosphorsäureäther

Zersetzung, so mussten für die gebildeten Produkte die obigen Betrachtungen ebenfalls gelten.

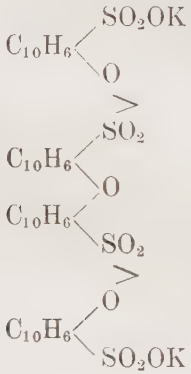
Bei der praktischen Ausführung ergab es sich, dass die Zersetzungen ganz so eintraten, wie sie nach bekannten Analogien erwartet wurden. Hatte aber die Einwirkung bei höheren Temperaturen (von 150° C. an) zwischen Phosphorpentachlorid und β-naphtolsulfonsaurem Kalium stattgefunden, so verflüchtigte sich beim Kochen des gereinigten Reaktionsproduktes mit Wasser ein sich in Nadeln an den Kolbenhals absetzender Körper, wesshalb hier an Stelle des einfachen Kochens die Destillation mit Wasserdämpfen trat. —

Es wurde also nunmehr von der mit Wasser ausgeschüttelten ätherischen Lösung der Aether abgedampft, der Rückstand mit Wasser übergossen und mit Wasserdämpfen destillirt. Hierbei ging ein Körper über, der sich an den kälteren Theilen des Apparates krystallinisch und sehr fest absetzte: Dichlornaphtalin. Da ein gewöhnlicher Kühler hierdurch bald verstopft worden wäre, so wurde entweder in eine U-Röhre destillirt, oder es wurde ein Kühler mit sehr weitem Kühlrohr vorgelegt. Ich habe das Letztere vorgezogen, da die Verwendung einer U-Röhre mancherlei Nachtheile hat. Nach einiger Zeit war alles Dichlornaphtalin übergegangen und im Destillationskolben war eine anfänglich milchig trübe Flüssigkeit, die jedoch beim allmäligen Erkalten immer mehr sich klärte und gegen etwa 65° C. vollkommen klar und gelb gefärbt war, und ein rothgefärbter Körper verblieben, der sich als zusammengeflossene Masse am Boden des Gefässes ansammelte. Nach seinen Zersetzungsprodukten beim Kochen mit Alkalien (Chlornaphtol und Naphtolsulfonsäure) ist derselbe wahrscheinlich ein Phosphorsäureäther von Chlornaphtol und Naphtolsulfonsäure, von vielleicht der folgenden Formel:

$$O = P\begin{cases} OC_{10}H_6Cl \\ OC_{10}H_6SO_3H. \\ OC_{10}H_6Cl \end{cases}$$

Die heiss filtrirte Lösung aus dem Destillationskolben setzte nach dem Filtriren beim Erkalten eine weiche flockige, aus sehr feinen Nadeln bestehende Masse ab: Chlornaphtol.

Nachdem dieser in kaltem Wasser unlösliche Körper abgeschieden, wurde die Flüssigkeit zum Zwecke einer Abscheidung der in ihr gelösten Körper in passender Form mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, wodurch ein schwerlösliches, gelatinöses Kaliumsalz, dem nach Claus und Zimmermann die Formel:



und der Name tetraanhydronaphtolsulfonsaures Kalium zukommt, gefällt wurde.

Aus der restirenden Lösung wurde naphtolsulfonsaures Kalium gewonnen, dessen Entstehung nur einem ursprünglich gebildeten Sulfonchlorid zugeschrieben werden kann, welches beim Kochen mit Wasser in die Säure und beim späteren Neutralisiren mit Kaliumcarbonat in deren Kaliumsalz überging. Etwa bei der Einwirkung unangegriffen gebliebenes Salz konnte hier nicht vorliegen, da es sich dann nicht unter den aus der ätheri-

schen Lösung des ursprünglichen Chlorprodukts gewonnenen Verbindungen hätte finden können.

Durch Digeriren mit Schwefelsäure liess sich endlich noch ein in kleinen, glänzenden Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 205° C. abscheiden, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel:

$$O = P\begin{cases} OC_{10}H_6Cl \\ OH \\ OH \end{cases}$$

entspricht.

Nachdem ich im Vorstehenden das Zusammenwirken von Phosphorpentachlorid und β-naphtolsulfonsaurem Kalium lediglich unter denjenigen Verhältnissen der Mengen und der Temperatur, welche als die zur Gewinnung von Dichlornaphtalin und Chlornaphtol günstigsten erkannt wurden, etwas eingehender verfolgt, verweise ich bezüglich der Resultate der Einwirkung beider Körper unter anderen Verhältnissen auf die Originalarbeit von Claus und Zimmermann. —

Das auf die beschriebene Weise erhaltene Dichlornaphtalin ist identisch mit dem von Clève[1]) durch Erhitzen von β-Naphtalindisulfonsäure mit Phosphorpentachlorid erhaltenen sogenannten ε-Dichlornaphtalin. Das rohe Produkt kann zur Reinigung sublimirt, darauf mit Alkohol, in dem es schwer löslich ist, gewaschen und nochmals sublimirt werden. Mit sehr gutem Erfolg habe ich es jedoch gewöhnlich auf eine andere Weise gereinigt.

Ausgehend nämlich von der Annahme, dass die Verunreinigung hauptsächlich herrühre von Chlornaphtol, das ja etwas mit Wasserdämpfen flüchtig ist, digerirte ich das rohe Produkt mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade ungefähr eine halbe Stunde lang, filtrirte ab, wusch mit heissem Wasser aus und erhielt dann durch

[1]) Jahresbericht 1876, 405.

Sublimiren oder Umkrystallisiren des so gereinigten Produkts ein ganz reines Dichlornaphtalin, welches bei 135° C. constant schmilzt. Dasselbe krystallisirt aus Aether, Chloroform und Benzol in Tafeln, aus Alkohol in Nadeln und sublimirt sehr schön in stark glänzenden Nadeln. Die Ausbeute an Dichlornaphtalin unter den bezeichneten Verhältnissen beträgt 28% der theoretischen Ausbeute (75%) oder überhaupt 21% des zur Reaktion verwendeten β-naphtolsulfonsauren Kaliums.

Das, wie angegeben, aus dem Destillationsrückstande erhaltene Chlornaphtol ist jedenfalls als solches in dem ursprünglichen Reaktionsprodukt nicht enthalten gewesen. Die grosse Neigung, welche das β-Naphtol zeigt, ätherartige Verbindungen einzugehen, wird auch im Chlor-β-naphtol noch erhalten sein. Sein Entstehen bei der beschriebenen Behandlung des organischen Chlorprodukts ist wohl zweifellos auf einen Verseifungs-Prozess zurückzuführen, der durch die Destillation mit Wasserdämpfen eingeleitet wurde. Als Verbindungen, welche bei einem solchen Verseifungs-Prozess Chlornaphtol bilden konnten, kommen hier zwei schon oben beschriebene in Betracht. Das ist erstens die Chlornaphtolätherphosphorsäure und zweitens jener rothe Körper, welcher beim Unterbrechen der Destillation sich am Boden des Gefässes sammelt und der wahrscheinlich der Structur

$$O = P\begin{cases} OC_{10}H_6Cl \\ OC_{10}H_6SO_3H \\ OC_{10}H_6Cl \end{cases}$$

entspricht. Aus diesem Körper lässt sich übrigens noch Chlornaphtol gewinnen. Wird derselbe nämlich in Alkohol gelöst und mit Barytwasser auf dem Wasserbade einige Zeit digerirt und wird sodann das überschüssige Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt und der Alkohol verjagt, so scheidet sich nach dem Filtriren der heissen Flüssigkeit aus dem erkaltenden Filtrate

Chlornaphtol aus. Die Menge des so erhaltenen Chlornaphtols ist jedoch zu gering, um diese Darstellungsmethode zur Gewinnung des Körpers verwenden zu können. Die Ausbeute an Chlornaphtol ist überhaupt sehr gering und beträgt im günstigsten Fall kaum 5% des angewendeten β-naphtolsulfonsauren Kalisalzes. Die Reinigung des Rohproduktes ist unter der Voraussetzung, dass die Destillation richtig geleitet wurde, eine leichte. Dasselbe wird durch Aufnahme in Aether von anhaftenden Verunreinigungen befreit und nach dem Verdunsten des Aethers sublimirt. Aus Alkohol und Aether krystallisirt das Chlornaphtol in feinen Fasern: Es sublimirt in feinen, stark glänzenden, farblosen Prismen, die bei 115° C. schmelzen.

Oxydation von Dichlornaphtalin und Chlornaphtol.

Mit Bezug auf die Frage nach der Stellung des für die Sulfongruppe eingetretenen Chloratomes musste als das nächstliegende Mittel, das zur Beantwortung dieser Frage beitragen konnte, die Oxydation mit Salpetersäure erscheinen.

Es wurde daher zunächst Dichlornaphtalin zum Zwecke der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler behandelt. Allein selbst bei 20-stündiger Einwirkung konnte keinerlei Veränderung des Dichlornaphtalins wahrgenommen werden, wesshalb der Versuch unterbrochen und nunmehr die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,13 im eingeschmolzenen Rohre versucht wurde. Bei einem ersten derartigen Versuche wurde auf 150° C. erhitzt während einiger Stunden. Aber auch hierbei blieb eine beträchtliche Menge von Dichlornaphtalin unangegriffen, während ein nur sehr geringer Theil desselben in Lösung gegangen war und aus dieser mit Aether ausgezogen werden konnte. Nach starker Eindunstung hinterblieben aus der ätherischen Lösung kleine Nadeln. Eine vollständige Umwandlung des Dichlorids in diesen in Salpetersäure löslichen und mit Aether ausziehbaren Körper wurde erst erreicht, wenn die Temperatur während mindestens dreier Stunden auf 200° C. gehalten wurde. Dann enthielt die Röhre eine vollkommen klare, schwach grünlich gefärbte Lösung und zeigte beim Oeffnen eine starke Gasentwick-

lung, die zum Theil von Kohlensäure herrührte, wie durch Einleiten der entweichenden Gase in Barytwasser nachgewiesen werden konnte. Die salpetersaure Lösung wurde wiederum mit Aether im Scheidetrichter ausgeschüttelt und dann die ätherische Lösung der freien Verdunstung überlassen. Auch hier hinterblieben schliesslich kleine, warzenförmig angeordnete Nadeln, welche, wenn das Ausschütteln der salpetersauren Lösung erst etwa einen Tag nach dem Oeffnen der Röhre vorgenommen wurde, einen constanten, bei 148° C. liegenden Schmelzpunkt zeigten. Der entstandene Körper löste sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit in Wasser, Alkohol, Aether etc. und zeigte stets in diesen Lösungen saure Reaktion. Ausserdem wurde sowohl durch die grüne Flammenfärbung, als auch durch Glühen mit Kalk und Versetzen des in Salpetersäure aufgenommenen Glührückstandes mit salpetersaurem Silber, wodurch weisses Chlorsilber ausgeschieden wurde, zweifellos nachgewiesen, dass der entstandene Körper chlorhaltig sei. Dagegen zeigte er sich vollkommen stickstofffrei, so dass also die Verdünnung der angewendeten Salpetersäure hinreichend gewesen war, um eine Nitration zu verhüten. Beim Erhitzen gab die neue Verbindung Wasser ab und sublimirte dann in kleinen flachen Nadeln, deren Schmelzpunkt constant zu 95° C. bestimmt werden konnte. Beim Eindampfen der mit Aether ausgeschüttelten salpetersauren Lösung verblieb ein Rückstand, der sich vollkommen in Aether löste, um daraus wieder in den bei 148° C. schmelzenden Nadeln auszufallen.

Die Oxydation wurde in einem Falle quantitativ ausgeführt und zwar insofern, als das durch die Oxydation ausgeschiedene und in der salpetersauren Lösung als Chlorwasserstoff enthaltene Chlor mit salpetersaurem Silber ausgefällt und als Chlorsilber gewogen wurde. Hierbei ergab sich Folgendes:

Angewendet: 0,4345 Grm. $C_{10}H_6Cl_2$,
Gefunden: 0,0818 Grm. Cl = 18,82%.

Da Dichlornaphtalin einen Chlorgehalt von 36,04% hat, so ist bei der Oxydation gerade die Hälfte des Chlorgehaltes, also ein Atom Chlor abgespaltet worden, woraus sich ergibt, dass das entstandene Produkt ein Monochlorprodukt ist und dass die Umsetzung quantitativ vor sich geht.

Als Oxydationsergebniss lassen sich a priori nach der Theorie Phtalsäure oder ein- resp. zweifach gechlorte Phtalsäuren voraussehen; in Berücksichtigung des so eben mitgetheilten Resultates der Bestimmung des bei der Oxydation aus dem organischen Körper herausgetretenen Chlors aber lässt sich nur noch Monochlorphtalsäure erwarten. Und in der That haben die Analysen das Oxydationsprodukt als Monochlorphtalsäure[1]) bestätigt. Es wurden nämlich von den durch Sublimation erhaltenen und bei 95° C. schmelzenden Nadeln 0,3597 Grm. zur Verbrennung verwendet und diese ergaben

0,6935 CO_2 = 0,18914 oder 52,58% C. und
0,0573 H_2O = 0,0064 „ 1,77 „ H.

[1]) In den Berl. Ber. (XIV, 2830) ist eine Arbeit von J. E. Alén auszugsweise mitgetheilt, welche zum Theil die Untersuchung des sogenannten ε-Dichlornaphtalin's (Clève's), das mit dem mir vorliegenden identisch ist, zum Gegenstande hat. Es erstreckt sich dieselbe auf die Oxydation mit Salpetersäure (spec Gew. 1,2) im eingeschmolzenen Rohre (bei 150° C.), die Monochlorphtalsäure lieferte und insbesondere auf die Nitration des Dichlornaphtalin's. Ich erhielt von dieser Arbeit Kenntniss, als ich bereits die Oxydation von Dichlornaphtalin und Chlornaphtol durchgeführt und das auf Seite 22 beschriebene Nitroprodukt dargestellt hatte. Die Disposition meiner Arbeit erlitt durch die Veröffentlichungen Alén's insofern eine Abänderung als bei der eingehenden Untersuchung, welche Alén den Nitroprodukten gewidmet hat, die weitere Verfolgung der Nitrirung des Dichlornaphtalin's aufgegeben werden musste.

Ferner lieferten

0,3613 Grm. desselben Körpers
0,0691 Cl = 19,13% Cl.

Diese Zahlen stimmen auf ein Monochlorphtalsäureanhydrid, welches verlangt:

52,60% C,
1,64 „ H,
19,46 „ Cl,
26,30 „ O.

Aus dem Anhydrid entsteht beim Kochen mit Wasser wieder die Säure, welche die schon mehrfach erwähnten Nadeln vom Schmelzpunkt 148° C. bildet. Die Umwandlung des Anhydrid's in die Säure und umgekehrt ist also hier eine ebenso leichte wie bei der Phtalsäure selbst. Bei der Darstellung der Chlorphtalsäure habe ich später das Ausschütteln der salpetersauren Lösung mit Aether vermieden, weil sich dabei Ester der salpetrigen Säure bilden, die dadurch lästig werden, dass sie oft beim ruhigen Stehen der ätherischen Lösung ohne erkennbare äussere Ursache unter Ausstossung dicker rother Dämpfe verpuffen, wobei gewöhnlich die Temperatur der Lösung bis zum Siedepunkt des Aethers steigt. Deshalb dampfte ich die salpetersaure Lösung zunächst ein und zwar mit überschüssigem Ammoniak versetzt, um Verluste an der mit Wasserdämpfen flüchtigen Chlorphtalsäure zu vermeiden. Den Rückstand löste ich in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und aus dieser Lösung erst zog ich die Chlorphtalsäure mit Aether aus.

Von der Monochlorphtalsäure wurden folgende Salze dargestellt:

1) Das neutrale Kaliumsalz.

Erhalten durch scharfe Neutralisation einer wässrigen Lösung von Monochlorphtalsäure mit Kaliumcarbonat,

bildet dasselbe beim Krystallisiren aus Wasser, in dem es ungemein leicht sich löst, schöne, lange, sich über den ganzen Boden des Gefässes erstreckende Nadeln.

2) Das saure Kaliumsalz.

Eine wässrige Lösung der Säure wurde genau in zwei Hälften getheilt, deren eine mit kohlensaurem Kalium neutralisirt und hierauf zur anderen gegeben wurde. Das so erhaltene saure monochlorphtalsaure Kalium wurde beim scharfen Eindunsten seiner wässrigen Lösung in kleinen Nadeln erhalten.

3) Das neutrale Natriumsalz.

Auf die gleiche Weise dargestellt wie das entsprechende Kaliumsalz scheidet sich dasselbe aus Wasser in Form langer Nadeln aus.

4) Das saure Natriumsalz.

Dargestellt nach dem beim sauern Kaliumsalz angegebenen Verfahren konnte nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

5) Das Baryumsalz.

Durch Neutralisiren einer sehr verdünnten Lösung von Monochlorphtalsäure mit Baryumcarbonat wurde dieses Salz erhalten, das sich ziemlich schwer in Wasser löste und beim Eindampfen seiner Lösung sich in Form einer Haut auf der Flüssigkeitsoberfläche ausschied, an der Krystalle nicht erkennbar waren.

6) Das Silbersalz.

Beim Versetzen der Lösung von monochlorphtalsaurem Kalium oder Natrium mit salpetersaurem Silber wurde ein dicker, weisser, an der Luft unveränderlicher, leicht zusammenballbarer Niederschlag von monochlorphtalsaurem Silber ausgeschieden.

Chlornaphtol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 behandelt nimmt alsbald eine gelbe, beim Stehen dunkler werdende Färbung an: Im zugeschmolzenen Rohr mit der gleichen Salpetersäure auf 100° C. erhitzt scheint Chlornaphtol mit Ausnahme der Farbe, die hier in ein sehr dunkles Braun übergegangen ist, keine Veränderung zu erfahren. Wird die Temperatur jedoch bis auf 200° C. gesteigert, so bildet der Röhreninhalt eine klare, schwach grün gefärbte Lösung. Wird dieselbe zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether behandelt, so löst sich derselbe vollkommen: Aus dieser ätherischen Lösung krystallisirt ein Körper in kleinen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 148° C. liegt. Beim Sublimiren geben sie ein bei 95° C. schmelzendes Anhydrid. Es ist somit auch hierbei **Monochlorphtalsäure** gebildet worden.

Die Oxydation des Dichlornaphtalin's und des Chlornaphtol's hat also dieselbe Monochlorphtalsäure geliefert. Aus dieser Thatsache lässt sich jedenfalls **ein** Schluss mit voller Sicherheit ableiten, nämlich der, dass im Dichlornaphtalin die beiden Substituenten auf **beide** Benzolringe vertheilt sind; das Gleiche leitet sich dann auch für Chlornaphtol und für β-Naphtolsulfonsäure ab. Gegenüber dem α-Naphtol, welches beim Sulfoniren nach Claus und Oehler eine Säure der Structur:

liefert, zeigt also das β-Naphtol das besonders bemerkenswerthe Verhalten, dass es beim Sulfoniren die Sulfongruppe in den **andern** Benzolring aufnimmt, als an welchem die Hydroxylgruppe steht.

Ferner zwingt das Resultat der Oxydation zu dem Schluss, dass entweder im Dichlornaphtalin stets das für die Sulfongruppe eingetretene Chloratom unangegriffen bleibt, oder dass im Dichlornaphtalin und im Chlornaphtol und der β-Naphtolsulfonsäure beide Substituenten β-Stellungen einnehmen. Eine Entscheidung hierüber zu treffen ist vorläufig nicht zulässig.

Nitration von Dichlornaphtalin.

Gegen rauchende Salpetersäure ist Dichlornaphtalin in der Kälte ziemlich beständig; es löst sich erst, wenn einige Zeit bis zum Sieden erhitzt wird. In kaltes Wasser gegossen scheidet diese Lösung einen fast rein weissen Niederschlag aus, der sich beim Umrühren leicht zusammenballt. Durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und mit Alkohol gewaschen löst sich derselbe leicht in Chloroform und fällt bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels hieraus in Form schöner, schwach gelb gefärbter Nadeln, die sich chlor- und stickstoffhaltig erweisen und bei 253° C. schmelzen. Hiernach ist der Körper identisch mit dem von J. E. Alén durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Dichlornaphtalin erhaltenen Dinitrodichlornaphtalin. Vergl. Anm. S. 17.

Einer ganzen Reihe nun folgender Versuche lag die Absicht zu Grunde ein Naphtochinon zu bilden. Wie sich aus dem Naphtalin über Naphtalintetrachlorid das bekannte Dichlornaphtochinon bilden lässt, so wurde in einigen Fällen auch hier versucht, zunächst ein Tetrachloradditionsproduct darzustellen und dieses dann zu einem Chinon zu oxydiren; doch wurden zur Erreichung des gesteckten Zieles auch andere Wege eingeschlagen. In der Reihenfolge, in der sie angestellt wurden, lasse ich nunmehr die Beschreibung der einzelnen Versuche folgen.

Ein schwach angefeuchtetes Gemenge von Dichlornaphtalin und chlorsaurem Kalium wurde zu Kügelchen zusammengeballt und nach dem Trocknen in Chlorwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,19 eingetragen: Bei gewöhnlicher und bei Wasserbadtemperatur blieb das Dichlornaphtalin jedoch hierbei unangegriffen. Wurde die Lösung aber zum schwachen Sieden erhitzt, so sammelte sich nach fünf- bis sechsstündiger Einwirkung am Boden des Gefässes ein dickflüssiger rother Körper an, der beim Erkalten der Lösung erstarrte. Derselbe wurde mit alkoholischer Kalilauge 1 Stunde lang gekocht, dann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Der hierbei als unlöslich verbleibende Rückstand stellte sich als unverändertes Dichlornaphtalin heraus. Auf Zusatz von Säuren wurde aus der wässrigen Lösung ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag gefällt, der weder aus Alkohol noch aus Aether in deutlichen Krystallen erhalten werden konnte, vielmehr stets in Form von Oeltröpfchen sich ausschied, die eintrocknend eine braune Masse bilden. Auch nach dem Lösen in

wässrigem Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure hinterblieb derselbe, auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether, stets in der Form einer braunen, undefinirbaren Masse.

Aehnliche rothe Körper wurden auch durch Einwirkung von Königswasser auf Dichlornaphtalin erhalten und zwar entweder durch mehrstündiges Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade oder in kürzerer Zeit beim Erhitzen des Gemisches im zugeschmolzenen Rohr auf 150° C. Ein Versuch, diese Körper aus Alkohol oder andern Lösungsmitteln in Krystallen zu erhalten, scheiterte. Im Allgemeinen glichen diese Körper ganz dem schon beschriebenen, doch zeigte der aus der Röhre erhaltene in so weit ein etwas anderes Verhalten, als er nach dem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, Eindampfen und Auswaschen des verbleibenden Rückstandes mit Wasser eine dunkelbraune Masse hinterliess, die aus Aether in zweierlei Krystallen ausfiel, nämlich in Blättchen und Nadeln. Erstere schmolzen bei einer dem Schmelzpunkt des Dichlornaphtalin's naheliegenden Temperatur, die letzteren bei gegen 65° C. Eine völlige Trennung und Reinigung dieser beiden Körper wurde bisher noch nicht erreicht.

Ferner wurde mit der Absicht, ein Chloradditionsproduct zu bilden, in geschmolzenes Dichlornaphtalin Chlor eingeleitet; irgend eine Veränderung des Dichlornaphtalin's wurde hierbei jedoch nicht erzielt.

In einem andern Falle wurde Chlorgas in raschem Strome durch eine Lösung von Dichlornaphtalin in Chloroform geführt. Beim Verdunsten des Chloroform wurde aus der Lösung eine fast farblose, schmierige Masse erhalten, welche auch aus andern Lösungsmitteln wieder im gleichen Zustand ausfiel. Wurde dieselbe mit alkoholischer Kalilauge gekocht, dann eingedampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, so hinterblieb eine

etwas schmierige Masse, welche in Alkohol gelöst, bei der Verdunstung desselben zuerst Krystalle von Dichlornaphtalin, dann aber wieder Schmieren absetzte. Die aus dem Eindampfrückstand erhaltene wässrige Lösung liess beim Ansäuern einen weissen Niederschlag in äusserst geringer Menge fallen, der durch Ausschütteln mit Aether in Lösung gebracht wurde: Aus dieser Lösung wurde er wieder erhalten in Form einer farblosen, nicht krystallisirten Masse.

Noch wurde auf β-naphtolsulfonsaures Kalium mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure eingewirkt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die dunkelroth gefärbte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der dabei nur eine ganz schwache Rothfärbung annahm. Beim völligen Verdunsten gab diese Lösung eine dunkelrothe schmierige Masse ab, welche, da sie stets nur in sehr geringen Mengen erhalten wurde, nicht näher untersucht werden konnte.

Auch die directe Darstellung eines Chinon's durch Oxydation von Dichlornaphtalin mit Chromsäure in Eisessiglösung wurde versucht. Es wurde nämlich 1 Theil Chromsäure in 5 Theilen Eisessig zu einer Lösung von 1 Theil Dichlornaphtalin in 10 Theilen Eisessig bei Wasserbadstemperatur allmählig zugegeben. Dabei zeigte sich zunächst ein sofortiges Umschlagen der rothen Farbe der Chromsäure in eine grüne, dann eine Temperaturerhöhung, welche so weit ging, dass schliesslich die ganze Flüssigkeit in ein gelindes Sieden kam, in dem sie bei langsamem Zusatz der Chromsäurelösung auch erhalten werden konnte. Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann die Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein gelber, durch einiges Umrühren sich zusammenballender Niederschlag ausschied. Derselbe löste sich in Alkohol, Aether etc. leicht auf, allein er war aus diesen Lösungen

in guten Krystallen nicht wieder zu erhalten, vielmehr setzte er sich in schlecht ausgebildeten, sehr dunkelrothen nadelähnlichen Formen ab. Beim Sublimiren ergab sich daraus ein Krystallgewirr, an dem sich gelbe und weisse Nadeln unterscheiden liessen. Die weissen Krystalle hatten den Schmelzpunkt des Dichlornaphtalin's. Mit Wasserdämpfen ging der Körper ebenfalls, aber gleichzeitig mit Dichlornaphtalin über, so dass auch auf diesem Wege eine Trennung nicht zu erzielen war. Bemerkt sei, dass die Dämpfe den characteristischen stechenden Chinongeruch besitzen. Auch fractionirte Krystallisation aus Alkohol, Aether, Eisessig etc., sowie Sublimation wurde vergeblich zur Trennung der gelben Krystalle von den weissen des Dichlornaphtalin's versucht.

In dem Filtrat von dem gelben Körper wurde stets Monochlorphtalsäure gefunden; ein Theil des gelben Körpers, der meist zwischen 146—148° C. schmolz und wohl jetzt schon als ein Chinon betrachtet werden kann, war demnach sofort weiter oxydirt worden.

Aus diesem Grunde wurde daher bei späteren Versuchen in der Hoffnung, auf diese Weise alles Dichlornaphtalin zu einem Chinon zu oxydiren, die Menge der einwirkenden Chromsäure vergrössert. Zuletzt liess ich sogar $^7/_8$ derjenigen Menge Chromsäure, welche theoretisch zur völligen Umwandlung des Dichlornaphtalin's in Chlorphtalsäure nöthig wäre, auf dasselbe einwirken, indessen wurde auch in allen diesen Fällen in dem gelben Körper stets Dichlornaphtalin gefunden. Es beweist das jedenfalls, dass die Oxydation des entstandenen Chinon's zu Chlorphtalsäure mindestens eben so leicht vor sich geht, als die Oxydation des Dichlorid's zum Chinon.

In der ursprünglichen Lösung, in welcher die Oxydation vorgenommen worden war, liess sich nach Abscheidung des gelben Körpers nur wenig Chlor[1]) nachweisen,

[1]) Offenbar von der Bildung der Chlorphtalsäure herrührend.

demnach müssen die zwei Chloratome des Dichlornaphtalin's in der entstandenen neuen Verbindung verblieben sein, d. h. wenn ein Chinon gebildet wurde, so muss es ein Dichlornaphtochinon sein. Zu diesem Schluss führt auch ein Verhalten, das sogleich näher besprochen werden soll.

Es sei zunächst daran erinnert, dass das schon seit Langem bekannte Dichlornaphtochinon vom Schmelzpunkt 189° C. schon von kalter Natronlauge langsam angegriffen wird und sich in kochender mit carmoisinrother Farbe zu einem Natriumsalz des Monochloroxynaphtochinon's, der sogenannten Chlornaphtalinsäure[1]), löst. Daraus lässt sich mit Säuren das freie Chloroxynaphtochinon als gelbes Pulver ausfällen, das leicht durch Krystallisation oder Sublimation in gelben Nadeln erhalten werden kann, deren Schmelzpunkt — nach Graebe — über 200° C. liegt: Ich habe denselben bei 210° C. gefunden.

Ganz ähnlich verhält sich der mir vorliegende Körper. Eine 1—1½procentige Natronlauge greift denselben schon in der Kälte so stark an, dass die Flüssigkeit eine deutliche rothe Farbe annimmt, die beim Erhitzen immer intensiver wird, bis schliesslich Alles bis auf wenige weisse Krystalle in Lösung gegangen ist. Nach dem Abfiltriren konnten die Letzteren durch ihren Schmelzpunkt als Dichlornaphtalin constatirt werden. Auf Zusatz von Säuren scheiden sich aus dem Filtrate rothgefärbte flockige Massen aus, die sich sublimiren lassen und dann undeutliche Nadeln bilden, deren Schmelzpunkt bei gegen 210° C. liegt. Dieser Körper ist nachweislich chlorhaltig. Auch die Flüssigkeit wurde auf Chlor untersucht und zu diesem Zwecke mit chlorfreier Natronlauge die Umsetzung des Dichlorchinon's und mit chlorfreier Salpetersäure die Ausfällung des gebildeten rothen Körpers bewirkt. Nach

[1]) Graebe. Ann. d. Ch. u. Ph. 149, 14.

Filtriren des rothen Körpers wurde aus der salpetersauren Lösung durch Silbernitrat Chlorsilber ausgefällt.

Dieses ganze Verhalten, namentlich das Endresultat, dass beim Behandeln mit Natronlauge ein Theil des Chlors aus der organischen Verbindung heraustritt und durch salpetersaures Silber nachweisbar wird, während zugleich ein neuer chlorhaltiger organischer Körper entsteht, führt ebenfalls zu der Annahme, dass der gelbe Körper nichts anderes, als ein durch etwas Dichlornaphtalin verunreinigtes Dichlornaphtochinon ist. Der mit Natronlauge daraus entstandene rothe Körper wäre dann ein Chloroxynaphtochinon und zwar der Theorie nach jedenfalls ein anderes als das von Graebe erhaltene.

Noch seien die Resultate zweier Verbrennungen, die von dem unter Benützung des zuletzt angegebenen Mengenverhältnisses von Dichlornaphtalin und Chromsäure (S. 26) dargestellten und zur Reinigung sublimirten Körper ausgeführt wurden, angegeben. Ich erhielt 54,01, bezw. 54,62% C und 2,08 und 2,55% H, während sich für Dichlornaphtochinon 52,86% C und 1,76% H berechnen. Wenn diese Zahlen auf ein Dichlornaphtochinon auch nicht völlig stimmen, so schliessen sie doch die Annahme bestimmt aus, dass hier ein Naphtochinon oder ein Monochlornaphtochinon entstanden sein könnte, da sowohl für diese beiden Körper als auch für das verunreinigende Dichlornaphtalin der Kohlenstoffgehalt sich über 60% stellt.

Die Reduction zu einem Hydrochinon gelang mit schwefliger Säure nicht, vielmehr zeigte sich der Körper gegen dieses Reductionsmittel sehr beständig. Dies, sowie seine Farbe, sein Geruch, seine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen kennzeichnet denselben als ein Derivat des α-Naphtochinon's, dem alle jene Eigenschaften im Gegensatz zum β-Naphtochinon ebenfalls zukommen.

Die soeben besprochenen Untersuchungen haben zu

einer vollständigen Entscheidung der Frage nach der Constitution der β-Naphtolsulfonsäure nicht geführt. Sie haben aber bewiesen, dass in derselben die Substituenten auf beide Benzolringe vertheilt sind und sie führten ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit zu dem Schlusse, dass beide β-Stellungen einnehmen. Weitere Aufschlüsse über diese Frage versprechen Untersuchung zu geben, welche Herr Prof. Claus in seinem Laboratorium über das neue Dichlornaphtochinon anstellen lässt.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter specieller Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt, und ist es mir am Schlusse derselben eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt, für den mir jederzeit bereitwilligst mit Rath und That geleisteten freundlichen Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.